

23. 8. 2004

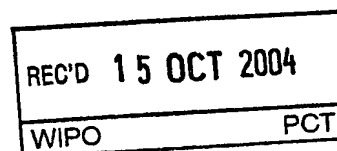
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-076402
[ST. 10/C]: [JP2004-076402]



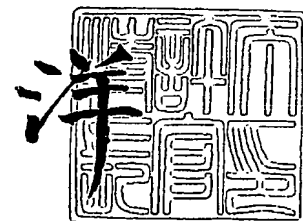
出 願 人
Applicant(s): 東陶機器株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3088333

【書類名】 特許願
【整理番号】 K1040169
【提出日】 平成16年 3月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 樋渡 研一
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 村上 弘展
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 中村 朋之
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 塩野 光伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000010087
 【氏名又は名称】 東陶機器株式会社
 【代表者】 木瀬 照雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 017640
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリアのいずれか 1 種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み 5 ～ 4 0 μm である多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み 5 ～ 4 0 μm である多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み 5 ～ 4 0 μm である多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有し、前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み 5 ～ 4 0 μm である多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリアのいずれか 1 種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層はセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み 5 ～ 4 0 μm である多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】

前記多孔質層の燃料極側の表面におけるマンガンの含有量が 0.3～4 重量%であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 7】

前記第二の層における細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 8】

前記空気極における細孔径 d_1 と、前記第一の層における細孔径 d_2 と、前記第二の層における細孔径 d_3 は、 $d_1 > d_2 > d_3$ であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 9】

前記第二の層における空隙率が 3～40%であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 10】

前記空気極が有する空隙率 a_1 と、前記第一の層が有する空隙率 a_2 と、前記第二の層が有する空隙率 a_3 は、 $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 11】

前記第二の層における厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 12】

前記第一の層における厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 13】

前記多孔質層が有する空隙率が 3～30%であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 14】

前記電解質における空隙率 a_4 と、前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率 a_5 と、前記燃料極における空隙率 a_6 とは、 $a_4 < a_5 < a_6$ であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 15】

前記多孔質層における細孔径が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 16】

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物が、スカンジウムを固溶させたジルコニア材料であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 17】

前記少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物が、スカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア材料であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 18】

請求項 5 に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ (但し、J は Sm, Gd, Y のいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$) で表されることを特徴とする請求項 5～17 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 19】

請求項 1～3 および 5 に記載の第一の層における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$ (但し、A=Ca または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$) で表されるランタンマンガナイトであることを特徴と

する請求項 1～3, 5～18 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 20】

請求項 2 に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ (但し、J は Sm, Gd, Y のいずれか一種、 $0.05 \leq X1 \leq 0.15$) で表されることを特徴とする請求項 2, 6～17 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 21】

前記電解質は、スカンジウム、イットリウムのいずれか 1 種以上を固溶させたジルコニアからなることを特徴とする請求項 1～20 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 22】

前記電解質は、前記電極反応層側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層を備え、前記多孔質層側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層を備えてなることを特徴とする請求項 21 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 23】

前記電解質は、前記電極反応層側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層を備え、前記多孔質側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層を備えてなることを特徴とする請求項 21 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 24】

前記電解質は、前記電極反応層側と前記多孔質層側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層を備え、イットリウムを固溶させたジルコニアからなる層が電極反応層側と多孔質層側の前記スカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の間に備えられていることを特徴とする請求項 21 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 25】

前記少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、A=Ca または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.96 \leq y \leq 1$) で表されるランタンマンガナイトであることを特徴とする請求項 1～24 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 26】

前記燃料極は、NiO または Ni とイットリウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層からなることを特徴とする請求項 1～25 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 27】

前記燃料極には、前記多孔質層側に NiO または Ni とスカンジウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層を備えたことを特徴とする請求項 1～26 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

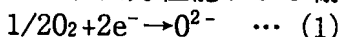
【0001】

本発明は、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。特に、電解質へのマンガンの拡散量を抑制する層が空気極と電解質の間に備えられ、さらに燃料極へのマンガンの拡散量を抑制する層が電解質と燃料極の間に備えられた出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、固体酸化物形燃料電池においては、空気極と電解質で生じる酸素ガスと電子が反応し、酸素イオンを生成させる(1)式の反応を効率良く行わせるために空気極と電解質の間に電子導電性を有するペロブスカイト酸化物と高融点誘電体酸化物の混合材料を設けることが提案されている。ここで使用されるペロブスカイト酸化物の代表として、SrやCaを固溶させたランタンマンガナイトが、高融点誘電体酸化物の代表として Sm_2O_3 や Gd_2O_3 を固溶させたセリウム含有酸化物が提案されている。この場合に用いられる空気極としてはSrを固溶させたランタンマンガナイトが好ましいとされている(例えば、特許文献1参照)。しかし、 Sm_2O_3 や Gd_2O_3 を固溶させたセリウム含有酸化物は焼結性が低いため同材料の表面にガス透過性がない電解質を形成させる場合、 1500°C 程度の焼結が必要である。このため、SrやCaを固溶させたランタンマンガナイトに含まれるマンガンが電解質に多量に拡散され、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。



【0003】

ここで示すガス透過性がない電解質とは、電解質の片面とその反対側面の間に圧力差を設け、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ (より好ましくは $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)であるものを指す。

【0004】

また、空気極と電解質との間にイットリアを固溶させたジルコニア(以下、YSZと示す。)の薄層を設けて、空気極と電解質の接触抵抗を減らすことができ、出力性能を向上させることができるという提案がある。ここで使用されている空気極材料はSrを固溶させたランタンマンガナイトである。(例えば、特許文献2参照)。さらに、空気極と電解質の間にCaおよび/またはSrを固溶させたランタンマンガナイトとYSZの混合粉末からなる層を設け、空気極と電解質の接触抵抗を減らすことができ、出力性能を向上させることができるという提案がある(例えば、特許文献3参照)。しかし、YSZは焼結性が高いので、空気極と電解質との間にYSZからなる層およびCaおよび/またはSrを固溶させたランタンマンガナイトとYSZの混合粉末からなる層のみを設けた構成では電解質へのマンガンの拡散が大きくなり、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。

【0005】

さらに、電解質と燃料極の間での反応を防止するために、気孔率が25%以下の $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ (但し、Ln:希土類元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$)で表されるセリウム含有酸化物からなる層を設けることが提案されている(例えば、特許文献4参照)。しかし、セリウム含有酸化物は固体酸化物形燃料電池の作動温度である $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ における燃料ガス雰囲気下においては還元膨張が起こるため、電解質との密着性が低下し、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。

【0006】

また、マンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極とジルコニアからなる電解質を共焼結させた固体酸化物形燃料電池において、空気極と電解質との間にイットリア、ジルコニアおよびセリアを含有する酸化物層を設けることによって燃料極へのマンガン拡散を抑制させるという提案がある(例えば、特許文献5参照)。しかし、イットリア、ジルコニアおよびセリアを含有する酸化物は焼結性が低く、ガス透過性がない電解質を形成

させるのに1500℃程度の焼結温度が必要であった。このため、電解質を介して燃料極へ拡散するマンガンを制御することは難しいという課題があった。

【特許文献1】特開2003-187811号公報(第1-12頁、第1-2図)

【特許文献2】特開平8-180886号公報(第1-4頁、第1図)

【特許文献3】特開2000-44245号公報(第1-6頁)

【特許文献4】特開2003-173801号公報(第1-7頁)

【特許文献5】特開2002-134132号公報(第1-7頁、第1-3図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明では、電解質へのマンガンの拡散および燃料極へのマンガンの拡散を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することである。

【0008】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層と、を備えたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池を提供する。

【0009】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合され連通した開気孔を有する第一の層と、電解質側に少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を備え、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層を備えているので、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0010】

出力性能に優れる理由は、電極反応層として少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで電解質にマンガンの多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。

【0011】

燃料極にマンガンの多量に拡散されることが好ましくないのは、燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらすためである。これに対して、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層は、電解質を介して拡散されるマンガンを吸収するため、燃料極にマンガンの多量に拡散されることを抑制することができ、さらに厚みが5～40 μ mであると、マンガンの成分の拡散を抑制する効果が十分であり、多孔質層自身の材料抵抗の影響が小さく、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0012】

多孔質層が好ましいのは、多孔質層の表面上に形成される燃料極をアンカー効果によって強固に接着させることができるためであり、これにより耐久性能を向上させることができるためである。

【0013】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0014】

ここで示す少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料とは、スカンジウムがジルコニアに固溶されたものであれば良い。スカンジウムを固溶させたジルコニア(以下、SSZと示す。)、スカンジウムとイットリウムを固溶させたジルコニア(以下、ScYSZと示す。)が代表的である。

【0015】

ここで示すスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SZ、YSZおよびScYSZが代表的である。また、スカンジウムとイットリウムの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジウムとイットリウムとセリウムが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0016】

ここで示す連通した開気孔を有するとは、空気極側から供給される O_2 ガスが電解質の表面まで通じる開気孔を有するものを指す。

【0017】

ここで示す多孔質層とは表面に3%以上の空孔を有するもので、閉気孔を有するものを指す。少なくとも燃料極側から電解質に向かって H_2 ガスが通過できる連続的な空孔を有さない層であることが好ましい。

【0018】

本発明の他の態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み $5 \sim 40 \mu m$ である多孔質層が備えられている。

【0019】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、電解質側に少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を備え、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み $5 \sim 40 \mu m$ である多孔質層を備えているので、出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0020】

この理由は、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガンが多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。また、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が備えられているので燃料極へのマンガン拡散を抑制し、燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下を抑制するためである。さらに多孔質層を備えることで燃料極との密着性を向上させることができるためである。

【0021】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0022】

本発明の他の態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層を備えている。

【0023】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層とを備え、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層が備えられているので、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0024】

この理由は、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガンが多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。また、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が備えられているので燃料極へのマンガン拡散を抑制し、燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下を抑制するためである。さらに多孔質層を備えることで燃料極との密着性を向上させることができるためである。

【0025】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0026】

本発明の他の態様においては、第一の層は少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層が備えられている。

【0027】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有する第一の層と、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層とを備え、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層が備えられているので、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0028】

この理由は、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガンが多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。また、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が備えられているので燃料極へのマンガン拡散を抑制し、燃料極

の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下を抑制するためである。さらに多孔質層を備えることで燃料極との密着性を向上させることができるためである。

【0029】

本発明の他の態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層はセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有し、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層が備えられている。

【0030】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、セリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有する第二の層とを備え、さらに電解質と燃料極の間には少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μ mである多孔質層が備えられているので、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0031】

この理由は、少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガンが多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。また、電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が備えられているので燃料極へのマンガン拡散を抑制し、燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下を抑制するためである。さらに多孔質層を備えることで燃料極との密着性を向上させることができるためである。

【0032】

本発明の好ましい態様においては、多孔質層の燃料極側の表面におけるマンガンの含有量が0.3～4重量%である。

【0033】

本発明によれば、多孔質層における燃料極側表面のマンガン含有量を0.3～4重量%とすることで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0034】

この理由は、0.3重量%未満であると焼結助剤として作用するマンガンの効果が小さくなり、電解質と多孔質層および多孔質層と燃料極間の密着性が低下するため、一方、4重量%超えでは燃料極に多量のマンガンが拡散され燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらすためである。

【0035】

ここで示すマンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPMA-8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。この時のX線進入深さは約3 μ mであるので、本発明におけるマンガン含有量を測定する表面は最表面から約3 μ mまでの深さである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: Mn K α 線 (2.103 Å)

【0036】

本発明の好ましい態様においては、第二の層における細孔径が0.1～10 μ mである。

【0037】

第二の層における細孔径を0.1～10 μ mとすることで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0038】

この理由は、第二の層における細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、 $10\mu\text{m}$ 越えであると電解質および第一の層との密着性が低下し接触抵抗が大きくなるためである。

【0039】

本発明の好ましい態様においては、空気極における細孔径 d_1 と、第一の層における細孔径 d_2 と、第二の層における細孔径 d_3 は、 $d_1 > d_2 > d_3$ である。

【0040】

本発明によれば、空気極、第一の層、第二の層における細孔径の関係をこのように設計することで出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0041】

この理由は、 $d_1 > d_2 > d_3$ とすることで空気極と電解質間の密着性を向上させることができ、接触抵抗を抑制することができるためである。

【0042】

ここで示す細孔径とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。空気極から電極反応層部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。空隙部の大きさを測定し、例えば空隙が円相当のものはその直径が細孔径となり、正方形相当のものは1辺の長さが細孔径として算出する。

【0043】

ここで示す細孔径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ とは、前記方法で100個の細孔径を測定し、径の小さい順番から並べた際の3番目～97番目の範囲で測定されたもので、50番目の細孔径に相当するものを指す。すなわち、3%径～97%径の範囲の細孔径で50%径に相当するものが $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることを指す。

【0044】

本発明の好ましい態様においては、第二の層が有する空隙率が3～40%である。

【0045】

本発明によれば、第二の層が有する空隙率を3～40%とすることで出力性能および耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0046】

この理由は、空隙率が3%未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、40%越えであると電解質および第一の層との密着性が低下し各層間での接触抵抗が大きくなるためである。

【0047】

本発明の好ましい態様においては、空気極が有する空隙率 a_1 と、第一の層が有する空隙率 a_2 と、第二の層が有する空隙率 a_3 は、 $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ である。

【0048】

本発明によれば、空気極、第一の層、第二の層が有する空隙率の関係をこのように設計することで出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0049】

この理由は、 $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ とすることで(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0050】

ここで示す空隙率とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。空気極から電極反応層部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。色分けされたフィルムを画像処理にかけて空隙部の割合を算出する。

【0051】

本発明の好ましい態様においては、第二の層における厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ である。

【0052】

本発明によれば、第二の層における厚みを $5\sim 50\mu\text{m}$ とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0053】

この理由は、第二の層における厚みが $5\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、 $50\mu\text{m}$ より大きくなると主に第一の層で生じる(1)式の反応で生成した酸素イオンの拡散抵抗が大きくなり、電解質へ酸素イオンを効率良く供給することができなくなるためである。

【0054】

本発明の好ましい態様においては、第一の層における厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ である。

【0055】

本発明によれば、第一の層における厚みを $5\sim 50\mu\text{m}$ とすることで出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0056】

この理由は、第一の層の厚みが $5\mu\text{m}$ より小さいと(1)式の反応を行える反応場が少なくなるため、一方、厚みが $50\mu\text{m}$ より大きいと酸素ガスの拡散抵抗が大きくなり(1)式の反応を効率良く行うことができなくなるためである。

【0057】

本発明の好ましい態様においては、多孔質層における空隙率が $3\sim 30\%$ である。

【0058】

本発明によれば、多孔質層における空隙率が $3\sim 30\%$ とすることで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0059】

この理由は、 3% 未満であると電解質を介して拡散されるマンガンを抑制する効果が小さいため、 30% 越えでは電解質との密着性が低下するためである。

【0060】

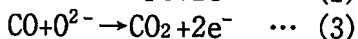
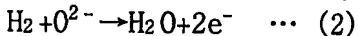
本発明の好ましい態様においては、電解質が有する空隙率 a_1 と、多孔質層が有する空隙率 a_2 と、燃料極が有する空隙率 a_3 とが、 $a_1 < a_2 < a_3$ である。

【0061】

本発明によれば、電解質が有する空隙率 a_1 と、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する空隙率 a_2 と、燃料極が有する空隙率 a_3 とは、 $a_1 < a_2 < a_3$ とすることで出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0062】

この理由は、 $a_1 \geq a_2$ ではガス透過性が無い電解質を形成することが困難になるため、一方、 $a_2 \geq a_3$ では燃料極から供給される H_2 ガスが多孔質層に拡散されるため、燃料極で生じる(2)、(3)式の反応が効率良く行えなくなるためである。



【0063】

本発明の好ましい態様においては、多孔質層における細孔径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ である。

【0064】

本発明によれば、多孔質層における細孔径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0065】

この理由は、多孔質層における細孔径が $0.05\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるため、 $2\mu\text{m}$ 越えであると電解質および燃料極との密着性が低下するためである。

【0066】

ここで示す細孔径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ とは、前記方法で100個の細孔径を測定し、径の小さい順番から並べた際の3番目～97番目の範囲で測定されたもので、50番目の細孔径に相当するものを指す。すなわち、 3% 径～ 97% 径の範囲の細孔径で 50% 径に相当するものが $0.05\sim 2$

μmであることを指す。

【0067】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がSSZ材料からなる。

【0068】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がSSZ材料としたことで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0069】

この理由は、SSZ材料は酸素イオン導電性が高く、燃料極へ酸素イオンを効率良く供給することができ、燃料極で生じる(2)、(3)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0070】

本発明の好ましい態様においては、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がScYSZ材料からなる。

【0071】

本発明によれば、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物がScYSZ材料としたことで出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0072】

この理由は、ScYSZ材料は酸素イオン導電性が高く、燃料極へ酸素イオンを効率良く供給することができるためである。

【0073】

本発明の好ましい態様においては、請求項5に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）である。

【0074】

本発明によれば、請求項5に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物を一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるものとすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0075】

この理由は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるセリウム含有酸化物は酸素イオン導電性が高い材料なので酸素イオンを効率よく電解質に供給することができることと、電解質へのマンガンの拡散を抑制する作用があるためである。

【0076】

本発明の好ましい態様においては、請求項1～3および5に記載の第一の層における電子導電性を有する酸化物は $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）で表されるランタンマンガナイトである。

【0077】

本発明によれば、請求項1～3および5に記載の第一の層における電子導電性を有する酸化物を $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{O}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）で表されるランタンマンガナイトにすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0078】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(1)式の反応を効率よく行うことができなくなるためである。また、 $y < 0.97$ ではマンガンの電解質への拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と第二の層との間の密着性が低下する可能性があるためである。また、Niを適量固溶させることでペロブスカイト型酸化物中のマンガンの拡散を抑制することができるためであり、さらに $z < 0.02$ であると効果が小さく、 $z > 0.10$ であるとNiの固溶限界となりこれ以上加えて

も効果が小さいためである。

【0079】

本発明の好ましい態様においては、請求項2に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）である。

【0080】

本発明によれば、請求項2に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるものとする事で出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0081】

この理由は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるセリウム含有酸化物は酸素イオン導電性が高いので(1)式の反応を効率よく行うことができるためである。

【0082】

本発明の好ましい態様においては、電解質は、スカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアである。

【0083】

本発明によれば、電解質をスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとした事で出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0084】

この理由は、マンガンの拡散が抑制された状態で使用するスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアは酸素イオン導電性が高いためである。

【0085】

ここで示すスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SSZ、YSZおよびScYSZが該当する。また、スカンジウムとイットリウムの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジウムとイットリウムとセリアが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0086】

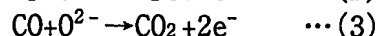
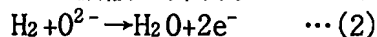
本発明の好ましい態様においては、電解質が、電極反応層側にYSZからなる層と、多孔質層側にSSZからなる層の二層を備えたものである。

【0087】

本発明によれば、電解質を電極反応層側にYSZからなる層と、多孔質層側にSSZからなる層の二層を備えたものとする事で出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0088】

この理由は、多孔質層側にSSZからなる層を設けることで酸素イオンを多孔質層および燃料極へ効率良く移動させることができ、(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZからなる層はマンガンの拡散を抑制する効果を有するため、燃料極へのマンガンの拡散を抑制することができるためである。



【0089】

本発明の好ましい態様においては、電解質が、電極反応層側にSSZからなる層と、多孔質層側にYSZからなる層の二層が備えられている。

【0090】

本発明によれば、電解質を電極反応層側にSSZからなる層と、多孔質層側にYSZからなる層の二層から構成することで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0091】

この理由は、電極反応層側にSSZからなる層を設けることで空気極と電解質の間で生じる(

1)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZからなる層はマンガンの拡散を抑制する作用を有するので電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガンをより抑制することができるためである。

【0092】

本発明の好ましい態様においては、電解質が、電極反応層側と多孔質層側にSSZからなる層を備え、YSZからなる層を電極反応層側と多孔質側のSSZからなる層の間に備えたものである。

【0093】

本発明によれば、電解質が、電極反応層側と多孔質層側にSSZからなる層を備え、YSZからなる層を電極反応層側と多孔質側のSSZからなる層の間に備えた構造とすることで出力性能および耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0094】

この理由は、SSZからなる層が電極反応層側と多孔質層側に設けられているので(1)、(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZ材料はマンガンの拡散を抑制する作用を有するので電解質を介して燃料極へ拡散されるマンガンをより抑制することができるためである。

【0095】

なお、第二の層と電解質が同じSSZからなる層の場合、細孔径と空隙率からその違いを見分けることができる。第二の層のSSZからなる層における細孔径 d_3 、空隙率 a_3 、電解質のSSZにおける細孔径 d_4 、空隙率 a_4 と表記すると、 $d_3 \geq d_4$ かつ $a_3 > a_4$ の関係がある。

【0096】

なお、燃料極側に設けられた電解質と少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が同じ材料からなる場合、空隙率からその違いを見分けることができる。電解質が有する空隙率 a_4 、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する空隙率 a_5 と表記すると、 $a_4 < a_5$ の関係がある。

【0097】

本発明の好ましい態様においては、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極が $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.96 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトである。

【0098】

本発明によれば、空気極が $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.96 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトからなるので出力性能および耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0099】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し出力性能が低下する可能性があるためである。また、 $y < 0.96$ では電解質および燃料極へのマンガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。

【0100】

本発明の好ましい態様においては、燃料極が NiO または Ni とイットリアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層 (以下、 NiO/YSZ または Ni/YSZ と示す。) である。

【0101】

本発明によれば、燃料極を NiO/YSZ または Ni/YSZ とすることで耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0102】

この理由は、多孔質層の表面に燃料極を設けるためアンカー効果が大きく密着性が高いことと、YSZが均一に混合されているので発電中に Ni の凝集を抑制することができるためである。

【0103】

ここで示す NiO/YSZ または Ni/YSZ とは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料

を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0104】

本発明の好ましい態様においては、燃料極には、多孔質層側にNiOまたはNiとスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層(以下、NiO/SSZまたはNi/SSZと示す。)で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が備えられている。

【0105】

本発明によれば、燃料極にNiO/SSZまたはNi/SSZからなる燃料側電極反応層を設けたことで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0106】

この理由は、酸素イオン導電性が高いSSZと電子導電性が高いNiからなる燃料側電極反応層を備えているので(2)、(3)式の反応を効率良く行うことができるためである。多孔質層の表面に燃料側電極反応層を設けるためアンカー効果が大きく密着性が高いことと、SSZが均一に混合されているので発電中にNiの凝集を抑制することができるためである。

【0107】

ここで示すNiO/SSZまたはNi/SSZとは、粉末混合法、共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法、共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0108】

なお、ここで示す連通した開気孔を有するとは、燃料極側から供給されるH₂ガスが少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の表面まで通じる開気孔を有することを指す。

【発明の効果】

【0109】

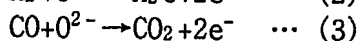
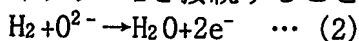
本発明における固体酸化物形燃料電池は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と電解質の間に電極反応層が設けられ、前記電極反応層は空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに電解質と燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40μmである多孔質層と、を備えているので、優れた出力性能と優れた耐久性能を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0110】

本発明における固体酸化物形燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質3の上にインターコネクター2と接触しないように燃料極4が構成されている。空気極支持体の内側にAirを流し、外側に燃料ガスを流すとAir中の酸素が空気極と電解質の界面で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが電解質を通して燃料極に達する。そして、燃料ガスと酸素イオンが反応して水および二酸化炭素になる。これらの反応は(2)、(3)式で示される。燃料極4とインターコネクター2を接続することによって外部へ電気を取り出すことができる。



【0111】

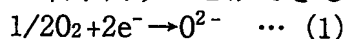
図2は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極支持体1(例えば、(La_{1-x}A_x)_yMnO₃ (但し、A=CaまたはSrのいずれか、0.15≤x≤0.3、0.96≤y≤1)で表されるランタンマンガンナイト)と電解質3(例えば、YSZからなる層)の間に電極反応層5を設け、そして電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4

a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設けたタイプについて示した断面図である。

電極反応層5は空気極支持体1側に電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物からなる第一の層5a(例えば、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ (但し、 $A=Ca$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層)を備え、電解質3側に少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有する第二の層5b(例えば、SSZからなる層)を備える二層構造である。さらに、電解質3と燃料側電極反応層4aとの間に燃料側電極反応層4aおよび燃料極4へマンガンが拡散されるのを抑制する少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層6(例えば、SSZ材料からなる層)を設けている。

【0112】

電極反応層5は空気極からの酸素ガスと電子とから酸素イオンが生成する(1)式の反応を促進させることと電解質へのマンガンの拡散を抑制するために設けられた層であり、この電極反応層5で生成した酸素イオンが電解質3、多孔質層6を通して燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4aで(2)、(3)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイト)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。



【0113】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極を備えている固体酸化物形燃料電池は、空気極の表面に電解質および燃料極を焼結法で形成させる場合、電解質および燃料極にマンガンが拡散される。電解質および燃料極にマンガンが多量に拡散されると出力性能および耐久性能が低下する。このため、電解質および燃料極にマンガンが多量に拡散されるのを抑制する作用を有する層を備えることが好ましい。

【0114】

電解質へのマンガンの拡散に対しては、空気極と電解質の間に電解質へマンガンが多量に拡散されるのを抑制する電極反応層を設けることが好ましい。電極反応層は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気中で安定で、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率良く行えるものが好ましい。この観点から電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合された層が好ましい。しかし、空気極から電解質へマンガンが多量に拡散されることによって出力性能および耐久性能が低下するというケースが見られる。そこで、少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へのマンガンの拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有する第二の層を、電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合された層からなる第一の層と電解質との間に設けることが好ましい。

【0115】

さらに、燃料極においてマンガンが多量に拡散されると燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらし、高い出力性能を得ることができない。燃料極の分極抵抗の増加と、燃料極自身の電子導電性の低下をもたらさないためには燃料極に含まれるマンガン量を1wt%未満に抑えることが好ましい。このためには、電解質と燃料極の間にマンガンの拡散を抑制し、かつ出力性能を低下させない層を設けることが好ましい。この観点から電解質と燃料極(燃料極に燃料側電極反応層を含む場合は、燃料側電極反応層)の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層を設けることが好ましく、本発明ではこの構成を用いる。

【0116】

本発明における第二の層は少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有するものが好ましい。少なくとも酸素イオン導電性を有することが好ましいのは、主に第一の層で起こると考えられる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質へ効率良く供給するため、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有することが好ましいのは、電解質に電子導電性が発現することを抑制するため、連通した開気孔を有するのが好ましいのはガス透過性がないものであると

、第一の層および空気極から拡散されるマンガン成分を効率良く拡散させてしまうためである。マンガンの拡散量を制御するポイントは第二の層における微構造であり、特に細孔径、空隙率、厚みの適正化が重要である。細孔径は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、空隙率は $3\sim 40\%$ が好ましく、厚みは $5\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。

【0117】

本発明における第二の層としては上記理由から酸素イオン導電性が高くかつ焼結性が高いものすなわちマンガンを電解質に拡散させにくい材料が好ましい。さらに空気極から拡散されるマンガンを吸収する作用を有する材料が好ましい。この観点からSSZ、セリウム含有酸化物が代表として挙げられる。また、SSZより焼結性が高いが第一の層と電解質の密着性を向上させるという観点からScYSZでも良い。空気極から拡散されるマンガンを吸収する作用を有することが好ましいのは、マンガンの第二の層に入ることによって第二の層に電子導電性が発現し第一の層と同様に(1)式の反応を行うことができるようになるためである。この作用により従来よりさらに出力性能も向上させることができる。

【0118】

本発明における第二の層として好ましいSSZにおけるスカンジウム酸化物の固溶量としては $3\sim 12\text{mol}\%$ の範囲である。固溶量が $3\text{mol}\%$ 未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、 $12\text{mol}\%$ より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウム酸化物は高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が $5\text{mol}\%$ 以下固溶されているものであっても良い。この理由は、 $5\text{mol}\%$ 以下固溶されていると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で $5\text{mol}\%$ より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0119】

本発明における第二の層として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X1}$ （但し、JはSm、Gd、Yのいずれか一種、 $0.05\leq X1\leq 0.15$ ）で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。

【0120】

本発明における第二の層として好ましいScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリウム酸化物の合計固溶量としては $3\sim 12\text{mol}\%$ である。この理由は、スカンジウム酸化物とイットリウム酸化物の合計固溶量が $3\text{mol}\%$ 未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、 $12\text{mol}\%$ より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウム酸化物およびイットリウム酸化物は高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。ScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリウム酸化物の合計量に対するスカンジウム酸化物の比率としては $20\text{mol}\%$ 以上が好ましい。この理由はスカンジウム酸化物が少なすぎるとマンガンの拡散を抑制させる効果が小さくなるためである。また、ScYSZにはさらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が $5\text{mol}\%$ 以下固溶されているものであっても良い。

【0121】

本発明における第一の層の電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合され連通した開気孔を有する層における電子導電性を有する酸化物とは、電子導電性を有し固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気中で安定であるものが好ましい。この観点から、SrまたはCaを固溶させたランタンマンガンナイトが好ましく、電解質へのマンガンの拡散が少ないことや電子導電性が高いことを考慮すると、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15\leq x\leq 0.3$ 、 $0.97\leq y\leq 1$ ）で表されるランタンマンガンナイトがより好ましい。この理由は、 $x<0.15$ 、 $x>0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(1)式の反応を効率よく行うことができなくなるため、 $y<0.97$ ではマンガンの電解質への拡散量が多くなるため、 $y>1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と第二の層との間の密着性が低下する可能性があるためである。

【0122】

また、電子導電性向上や電解質へのマンガンの拡散抑制などの観点から第一の層として好ましいランタンマンガナイトには、Ce, Sm, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Ni, Crなどを固溶させたものであっても良い。特に、Niを固溶させることが好ましい。Niを固溶させたタイプとしては、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ (但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)であるものが好ましい。この理由は、 $Z < 0.02$ であるとNiの効果が小さく、 $Z > 0.10$ であるとNiの固溶限界となりこれ以上加えても効果が無いためである。

【0123】

本発明における第一の層における酸素イオン導電性を有する酸化物としては、酸素イオン導電性を有し固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下で安定であれば良い。(1)式の反応を効率よく行うことから酸素イオン導電性が高い方が好ましく、SSZ、ScYSZ、YSZ、セリウム含有酸化物、少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物（以下、ランタンガレート系酸化物と示す。）を挙げることができる。

【0124】

本発明における第一の層として好ましいSSZにおけるスカンジウム酸化物の固溶量としては3~12mol%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウム酸化物は高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらにCeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下含まれると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0125】

本発明における第一の層として好ましいScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量は3~12mol%の範囲である。この理由は、スカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウム酸化物およびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、ScYSZにはさらにCeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃ およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0126】

本発明における第一の層として好ましいYSZにおけるイットリアの固溶量は3~12mol%の範囲である。この理由は、イットリアの固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリアは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。

【0127】

本発明における第一の層として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式 $(CeO_2)_{1-2x}(J_2O_3)_x$ (但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x \leq 0.15$)で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0128】

本発明における第一の層として好ましいランタンガレート系酸化物としては、一般式 $La_{1-a}DaGa_{1-b}EbO_3$ または $La_{1-a}DaGa_{1-b-c}EbLcO_3$ (但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上)で表されるものが好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0129】

上記第一の層として好ましい電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化

物を各々挙げたが、電子導電性および酸素イオン導電性の両方を有したものであっても良い。少なくともランタンとコバルトを含む酸化物であるランタンコバルタイト系酸化物などを挙げることができる。

【0130】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層とは、燃料極へマンガンが拡散されることを抑制するだけでなく、電解質を移動してきた酸素イオンを燃料極へ効率良く移動させるものであることが好ましい。この観点から少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における材料としては酸素イオン導電性が高いものが好ましい。また、電解質からのマンガンが燃料極に拡散させないことと、材料自身の抵抗によって出力性能を低減させないためには多孔質層の厚みを制御することが重要である。厚みとしては $5\sim 40\mu\text{m}$ が好ましい。さらに、多孔質層における微構造は重要な因子であり出力性能および耐久性性能の観点から空隙率が $3\sim 30\%$ 、細孔径 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 H_2 ガスが燃料極側から電解質表面に通じる空孔が無いものが好ましい。

【0131】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層は、固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気中で安定で、酸素イオン導電性が高い材料が好ましい。この観点からSSZ, ScYSZ, YSZ等が好ましい。

【0132】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいSSZにおけるスカンジウム酸化物の固溶量としては $3\sim 12\text{mol}\%$ の範囲である。固溶量が $3\text{mol}\%$ 未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、 $12\text{mol}\%$ より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらに CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が $5\text{mol}\%$ 以下固溶されているものであっても良い。この理由は、 $5\text{mol}\%$ 以下固溶されていると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で $5\text{mol}\%$ より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0133】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量としては $3\sim 12\text{mol}\%$ である。この理由は、スカンジウム酸化物とイットリアの合計固溶量が $3\text{mol}\%$ 未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、 $12\text{mol}\%$ より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジウムおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。ScYSZにおけるスカンジウム酸化物とイットリアの合計量に対するスカンジウムの比率としては $20\text{mol}\%$ 以上が好ましい。この理由はスカンジウムが少なすぎるとマンガンの拡散を抑制させる効果が小さくなるためである。また、ScYSZにはさらに CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が $5\text{mol}\%$ 以下固溶されているものであっても良い。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0134】

本発明における少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層として好ましいYSZにおけるイットリアの固溶量は $3\sim 12\text{mol}\%$ の範囲である。この理由は、イットリアの固溶量が $3\text{mol}\%$ 未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるため、一方、 $12\text{mol}\%$ より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリアは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるまで固溶させるのは実用的でないためである。また、低温で形成させるためにアルミナを含んだものであっても良い。

【0135】

本発明における電解質は、固体酸化物形燃料電池の発電温度で空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において、酸素イオン導電性が高いこと、ガス透過性がないこと、電子導電性がないものであることが好ましい。この観点から、電解質の材料としてはスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるセリウム含有酸化物、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ （但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表されるランタンガレート系酸化物を挙げることができる。また、ガス透過性がない電解質を容易に形成させ、出力性能に優れた固体酸化物形燃料電池を作製するために電解質の構造を空気極側および/または燃料極側に酸素イオン導電性が高い材料を設けた構成にしても良い。

【0136】

一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるセリウム含有酸化物は焼結性が低くガス透過性がない電解質を形成することが難しく、一般式 $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b}\text{EbO}_3$ または $\text{La}_{1-a}\text{DaGa}_{1-b-c}\text{EbLcO}_3$ （但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表されるランタンガレート系酸化物は焼結性が高く、電解質へマンガン拡散させやすいことから、電解質としてはスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料で構成されることがより好ましい。

【0137】

ここで示すスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料とはSSZ, ScYSZ, YSZのいずれかを指す。SSZにおけるスカンジウムの固溶量、ScYSZにおけるスカンジウムとイットリアの合計固溶量、YSZにおけるイットリアの固溶量としては3~12mol%程度が好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。また、酸素イオン導電性を向上させるために CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , E_2O_3 , TM_2O_3 , Pr_2O_3 , La_2O_3 および Bi_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が合計5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0138】

本発明におけるスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアの原料粉末としては、ガス透過性が高く、適正な結晶粒径を形成できるものであればよく特に限定はない。BET値が $0.5 \sim 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で、粒度分布として3%径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、97%径が $2 \mu\text{m}$ 以下で、および平均粒子径が $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度に制御した原料粉末であるとより好ましい。

【0139】

ここで示すBET値とは、島津製作所製の流動式比表面積測定装置フローソーブII2300形を用いて測定して得られた値である。また、粒度分布は島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られた値である。さらに、平均粒子径とは、島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られるメディアン径(50%径)の値である。

【0140】

本発明における電解質の作製法については特に限定はないが量産性に優れ、低コストであるという観点からスラリーコート法、スクリーン印刷法、シート接着法が好ましい。

【0141】

本発明における電解質原料の作製法についてはイットリアおよび/またはスカンジウムの固溶を均一にできる方法であればよく特に限定はない。共沈法が一般的である。

【0142】

本発明における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(1)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から本発明における空気極の組成としては $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y\text{MnO}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.96 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトが好ましい。この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$

の範囲では電子導電性が低下するため、 $y < 0.96$ では電解質および燃料極へのマンガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。さらに、マンガンの拡散抑制等の理由からSrまたはCa以外に、Ce, Sm, Gd, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Cr, Ni等を固溶させたものであっても良い。

【0143】

本発明における空気極原料の作製法については特に限定はない。粉末混合法、共沈法、噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0144】

本発明における燃料極は固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、燃料ガス透過性が高く、(2), (3)式の反応を効率良く行えるものであることが好ましい。この観点からは好ましい材料としてはNiO/YSZ等を挙げることができる。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/YSZとなる。

【0145】

(2), (3)式の反応を効率良く行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは電解質と燃料極の間に燃料側電極反応層を設けることが好ましい。

【0146】

本発明における燃料側電極反応層としては電子導電性と酸素イオン導電性の両方の特性に優れるNiO/SSZまたはNi/SSZが好ましい。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZとなる。また、NiO/SSZの比率は重量比で10/90~50/50が好ましい。この理由は、10/90未満では電子導電性が低すぎるため、一方50/50より大きいと酸素イオン導電性が低すぎるためである。

【0147】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZのスカンジアの固溶量としては、3~12mol%が好ましい。この理由は、この範囲であれば酸素イオン導電性が高く(2), (3)式の反応を促進させることができるためである。

【0148】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Bi₂O₃等が5mol%以下固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると燃料ガス雰囲気下で酸素イオン導電性の向上だけでなく電子導電性の向上も期待できるためである。

【0149】

燃料側電極反応層としては、燃料ガス雰囲気下で、酸素イオン導電性が高く、電子導電性が高いという観点からNiOとSSZとセリウム含有酸化物が所定の重量比で均一に混合された層（以下、NiO/SSZ/セリウム含有酸化物と示す。）であっても良い。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZ/セリウム含有酸化物となる。

【0150】

ここで示すセリウム含有酸化物とは、セリウムが含まれた酸化物であれば良く特に限定はない。一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{x_1}$ （但し、J=Sm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるものが酸素イオン導電性が高く、好ましい。

【0151】

本発明における燃料極はIR損を低くするために電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点からNiO/YSZの比率は重量比で50/50~90/10が好ましい。この理由は、50/50未満では電子導電性が低いため、一方90/10より大きいとNi粒子の凝集によって耐久性能が低下するためである。

【0152】

本発明における燃料極の組成については、NiO/YSZ以外の組成としてNiO/SSZ、NiOとカルシウムを固溶させたジルコニアとが均一に混合された層（以下、NiO/CSZと示す）を挙げることができる。SSZよりYSZの方が安価であることからYSZの方が好ましいが、CSZはYSZ

よりさらに安価であることからコストの観点からはNiO/CSZが最も好ましい。なお、NiO/CSZにおいても固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下においてはNi/CSZとなる。

【0153】

本発明における燃料極原料の合成法については、NiO/SSZおよびNiO/YSZなどの燃料極材料が均一に混合されていれば良く特に限定はない。共沈法、スプレードライ法などが挙げられる。すなわち、ここで示す均一に混合された状態とは共沈法、スプレードライ法で得られるレベルの均一混合性を指す。

【0154】

本発明におけるインターコネクターは、固体酸化物形燃料電池の発電温度の空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、ガス透過性がない、酸化還元雰囲気に対して安定であるものが好ましい。この観点からランタンクロマイトが最も好ましい。

【0155】

ランタンクロマイトは、難焼結性であるため固体酸化物形燃料電池の焼成温度(1500℃以下)でガス透過性の無いインターコネクターを作製することが難しい。焼結性を向上させるためにCa, Sr, Mgを固溶させて用いていることが好ましい。焼結性が最も高く、固体酸化物形燃料電池の電解質膜等の他の電極を焼結させる時の温度と同程度の温度で、ガス透過性がない膜を作製できるという点からCaを固溶させたものが最も好ましい。

【0156】

インターコネクターに用いられるCaを固溶させたランタンクロマイトにおけるCaの固溶量としては、10~40mol%程度が好ましい。この理由は、10mol%未満であると電子導電性が低下するため、一方、40mol%越えであると材料の安定性が低下するためである。

【0157】

本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極とインターコネクターの間には $(La_{1-x}Ax)_yMnO_3$ (但し、A=SrまたはCaのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$) で表される組成となり、ある程度緻密なプリコート層を設けるものであっても良い。このプリコート層を設けることでCaを固溶させたランタンクロマイトの焼結助剤成分であるカルシウムクロメイト成分が空気極へ拡散するのを抑制することができるためである。

【0158】

ここで示すある程度緻密なプリコート層とは、プリコート層の片面とその反対側面の間に圧力差を設けた時、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 1.4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるものを指す。

【0159】

本発明における固体酸化物形燃料電池の形状については特に限定はなく、平板型、円筒型いずれであっても良い。なお、平板型ではインターコネクターをセパレータと呼び、役割はインターコネクターと同様である。セパレータの場合は、フェライト系ステンレス等の耐熱金属であっても良い。

【0160】

本発明における固体酸化物形燃料電池はマイクロチューブのタイプ(外径10mm以下、より好ましくは5mm以下)にも適応可能である。

【実施例】

【0161】

(実施例1)

図1に示す円筒型固体酸化物形燃料電池を用いた。すなわち、円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質の上にインターコネクターと接触しないように燃料極4から構成されたもので、図2に示すように空気極と電解質の間には電極反応層5が設けられ、電解質3の燃料極側に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層6と、多孔質層6と燃料極4の間に燃料側電極反応層4aを設けたタイプのものを用いた。

【0162】

(1) 空気極支持体の作製

空気極の組成は、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 組成で表されるSrを固溶させたランタンマンガナイトで、共沈法で作製後熱処理して空気極原料粉末を得た。平均粒子径は、 $30\mu\text{m}$ であった。押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。さらに、 1500°C で焼成を行い、空気極支持体とした。空気極支持体の細孔径は $14\mu\text{m}$ 、空隙率は45%、肉厚は1.5mmであった。

【0163】

(2) 電極反応層（第一の層）の作製

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。該第一の層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体(外径15mm、肉厚1.5mm、有効長400mm)表面上にスラリーコート法で成膜した後に 1400°C で焼結させた。第一の層の細孔径は $5\mu\text{m}$ 、空隙率は28%、厚さは $20\mu\text{m}$ であった。

【0164】

(3) 電極反応層（第二の層）の作製

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $2\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後に 1400°C で焼結させた。第二の層の細孔径は $1.5\mu\text{m}$ 、空隙率は14%、厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

【0165】

(4) 電解質のスラリー作製:

電解質の材料はYSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は140mPasであった。

【0166】

(5) 電解質の作製

調整したスラリーを第二の層上に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた電解質の厚さは、 $30\mu\text{m}$ であった。なお、後工程でインターコネクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。

【0167】

(6) 少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層のスラリー作製

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をSSZとし、該組成は、 $90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合し

た後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は200mPasであった。

【0168】

(7) 少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の作製

調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、1400℃で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、20μmであった。なお、後工程でインターコネクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。なお、空隙率は15%、細孔径は0.3μmであった。

【0169】

(8) 燃料側電極反応層のスラリー作製

燃料側電極反応層は、燃料側電極反応層の材料としてはNiO/SSZとし、該組成は、NiO/(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}とした。Ni, ZrおよびSc各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御して原料を得た。電極反応層の重量比率は、NiO/(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}=20/80と、50/50の2種類を作製し、平均粒子径はいずれも0.5μmであった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)10重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は70mPasであった。

【0170】

(9) 燃料側電極反応層の作製

燃料側電極反応層の面積が150cm²になるように電池へマスキングをし、スラリーコート法により電解質上へNiO/(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10}(平均粒子径)=20/80(0.5μm)、50/50(0.5μm)の順に成膜した。膜厚(焼結後)は10μmとした。

【0171】

(10) 燃料極のスラリー作製:

燃料極の材料はNiO/YSZとし、該組成は、NiO/(ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}とした。Ni, ZrおよびY各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。組成およびその重量比率はNiO/(ZrO₂)_{0.90}(Y₂O₃)_{0.10}=70/30とし、平均粒径が2μmであった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)20重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は250mPasであった。

【0172】

(11) 燃料極の作製

燃料側電極反応層上に燃料極をスラリーコート法により成膜した。膜厚(焼結後)は90μmとした。さらに、燃料側電極反応層と燃料極を1400℃で共焼結させた。

【0173】

(12) インターコネクターの作製:

インターコネクターの組成をLa_{0.70}Ca_{0.30}CrO₃、で表されるCaを固溶させたランタンクロマイトとし、噴霧熱分解法で作製後、熱処理を施して得た。得られた粉末の平均粒子径は1μmであった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。スラリーコート法によりインターコネクターを成膜し、1400℃で焼結させた。焼結後の厚みは40μmであった。

【0174】

ここで示す厚みとは、電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面をSEM観察し、写真のスケールから算出したものである。

【0175】

(実施例2)

多孔質層における厚みを $5\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 7 6】

(実施例3)

多孔質層における厚みを $10\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 7 7】

(実施例4)

多孔質層における厚みを $30\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 7 8】

(実施例5)

多孔質層における厚みを $40\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 7 9】

(比較例1)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層を設けないこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 0】

(比較例2)

多孔質層における厚みを $3\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 1】

(比較例3)

多孔質層における厚みを $45\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 2】

(比較例4)

多孔質層における厚みを $50\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 3】

(比較例5)

第二の層および多孔質層を設けないこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 4】

(比較例6)

多孔質層における厚みを $3\mu\text{m}$ とし、第二の層を設けないこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 5】

(比較例7)

第二の層を設けないこと以外は実施例1と同様とした。

【0 1 8 6】

(13) ガス漏れ試験

発電試験前に空気極支持体内部に窒素ガスを流し、空気極内部から 0.1MPa の圧力を加え、電解質を透過するガス透過量を測定した。これにより電解質がガス透過性が無い膜であるかを評価した。

【0 1 8 7】

(14) 発電試験

上記方法で作製した電池（燃料極有効面積： 150cm^2 ）に対して発電試験を行った。このときの運転条件は以下のとおりであった。

燃料： $(\text{H}_2 + 11\% \text{H}_2\text{O}) : \text{N}_2 = 1 : 2$

酸化剤：Air

発電温度： 800°C

電流密度： 0.3Acm^{-2}

【0 1 8 8】

(15) 耐久試験

前記発電試験と同一条件下で1000時間保持した。その後、電流密度を 0Acm^{-2} に下げた状

態で室温まで温度を下げた後、再度800℃まで昇温し同様の条件で500時間保持した。再度電流密度を 0Acm^{-2} に下げた状態で室温まで温度を下げた後、800℃まで昇温し同様の条件で500時間保持した。このようにヒートサイクルを2回含む合計2000時間の耐久試験を実施した。

【0189】

(16)少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層表面のマンガン量分析
発電試験用電池と同様の条件で作製した電池を用いて実施例1～5, 比較例2～4, 6, 7における多孔質層表面のマンガン量を測定した。また、比較例1, 5においては電解質の燃料極側表面のマンガン量を測定した。なお、マンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーEPM A-8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: Mn K α 線 (2. 103 Å)

【0190】

【表1】

	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	2.3	1.1	0.66
実施例 2	4.2	1.4	0.64
実施例 3	2.6	1.3	0.66
実施例 4	2.4	0.7	0.66
実施例 5	4.6	0.3	0.65
比較例 1	1.8	2.8	0.61
比較例 2	2.1	2.6	0.61
比較例 3	2.3	0.2	0.61
比較例 4	2.0	0.1	0.60
比較例 5	6.5	5.5	0.48
比較例 6	5.7	4.2	0.49
比較例 7	1.8	1.5	0.59

【0191】

【表2】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 2	0.64	0.64	0.64	0.64	0.61
実施例 3	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 4	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 5	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
比較例 1	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
比較例 2	0.61	0.61	0.61	0.61	0.58
比較例 3	0.61	0.61	0.61	0.605	0.52
比較例 4	0.60	0.60	0.60	0.595	0.51
比較例 5	0.48	0.48	0.48	0.475	0.38
比較例 6	0.49	0.49	0.49	0.49	0.45
比較例 7	0.59	0.59	0.59	0.59	0.56

【0192】

表1、2に実施例1～5および比較例1～7におけるガス透過量、多孔質層表面のマンガン含有

量、発電結果および耐久結果を示す。なお、表2には40000時間後の推定電位を示すがこれは定置型の燃料電池として求められる寿命が40000時間であるためである。一般的に40000時間での電位低下率が10%以下であれば問題ないとされる。発電電位で比較すると多孔質層の厚みが $3\mu\text{m}$ 以下（比較例1,2）であると電位が0.61Vであるのに対し、厚みが $5\sim 40\mu\text{m}$ （実施例1～5）になると電位が0.64～0.66Vとなり、 $40\mu\text{m}$ より厚くなる（比較例3,4）と0.61V程度に下がる傾向が見られた。また、耐久試験においても実施例では試験した範囲では電位低下が認められず、40000時間後の推定電位でも低下率10%未満で、かつ比較例の初期電位より高い値を呈しているのがわかる。この結果から、電極反応層が第一の層と第二の層を備え、多孔質層の厚みが $5\sim 40\mu\text{m}$ であるとより出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供できることが確認された。比較例については、第二の層および多孔質層を備えない比較例5は他の比較例より電位が低く、しかも耐久性も悪くなっている。これに対して他の比較例は比較例5ほど電位が低くなく、比較例1,2,6においては耐久性も問題ない結果となっていた。

【0193】

（第二の層の細孔径について）

（実施例6）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ からなるものを用い、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1350°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0194】

（実施例7）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ からなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1380°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0195】

（実施例8）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ からなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1400°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0196】

（実施例9）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $2\mu\text{m}$ からなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1430°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0197】

（実施例10）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ からなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1430°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0198】

（実施例11）

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 として、原料の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ からなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、 1450°C で焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0199】

（15）細孔径の測定

実施例1、6～11の電池に対して第二の層における細孔径を測定した。なお、測定に用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0200】

【表 3】

	細孔径 (μm)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	2	2.3	1.1	0.66
実施例 6	0.2	1.3	1.4	0.66
実施例 7	0.1	1.1	1.4	0.66
実施例 8	0.08	0.6	1.5	0.63
実施例 9	5	3.2	2.5	0.66
実施例 10	10	8.5	2.2	0.65
実施例 11	12	14.5	3.3	0.63

【0201】

【表 4】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 6	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 7	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 8	0.63	0.63	0.63	0.63	0.60
実施例 9	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 10	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 11	0.63	0.63	0.63	0.63	0.60

【0202】

表3、表4に細孔径に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1,6,7,9,10においては電位が0.65~0.66V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満と良好な結果を得られた。実施例8,11は0.63V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から第二の層における細孔径としては0.1~10 μm がより好ましいことを確認することができた。

【0203】

また、表3に示す電解質のガス透過量を比較すると実施例9~11では好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-9}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ の範囲内ではあるが、より好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ の範囲内ではなく、一方、実施例1,6~8はより好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ の範囲内であることから電解質のガス透過性を考慮すると、空気極の細孔径 d_1 と第一の層の細孔径 d_2 と第二の層の細孔径 d_3 は $d_1 > d_2 > d_3$ であることが好ましいことを確認することができた。

【0204】

(18) 空隙率の測定

実施例1~7の電池に対して第二の層における空隙率を測定した。なお、用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0205】

【表 5】

	空隙率 (%)	ガス透過量 ($\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	14	2.3	1.1	0.66
実施例 6	6	1.3	1.4	0.66
実施例 7	3	1.1	1.4	0.66
実施例 8	2	0.6	1.5	0.63
実施例 9	25	3.2	2.5	0.66
実施例 10	40	8.5	2.2	0.65
実施例 11	43	14.5	3.3	0.63

【0206】

【表 6】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 6	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 7	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 8	0.63	0.63	0.63	0.63	0.60
実施例 9	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 10	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 11	0.63	0.63	0.63	0.63	0.60

【0207】

表5、表6に空隙率に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1, 6, 7, 9, 10においては電位が0.65~0.66V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満と良好な結果が得られた。実施例8, 11は0.63V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第二の層における空隙率としては3~40%がより好ましいことを確認することができた。

【0208】

(第二の層の厚みについて)

(実施例12)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを3 μm としたこと以外は実施例1と同様とした。

【0209】

(実施例13)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを5 μm としたこと以外は実施例1と同様とした。

【0210】

(実施例14)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを30 μm としたこと以外は実施例1と同様とした。

【0211】

(実施例15)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを50 μm としたこと以外は実施例1と同様とした。

【0212】

(実施例16)

第二の層の材料をSSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを55 μ mとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0213】

【表7】

	厚み (μ m)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}$ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	10	2.3	1.1	0.66
実施例 12	3	0.3	1.5	0.62
実施例 13	5	0.8	1.4	0.65
実施例 14	30	2.8	0.7	0.66
実施例 15	50	10.0	0.3	0.65
実施例 16	55	17.5	0.2	0.62

【0214】

【表8】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 12	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59
実施例 13	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 14	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 15	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 16	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59

【0215】

表7, 8に第二の層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1, 13~15の範囲である厚みが5~50 μ mでは、高い電位を呈し、かつ40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満と良好な結果を示した。実施例12, 16で厚みがそれぞれ3 μ m, 55 μ mの場合においては、実施例1, 13~15の範囲の電位より低い値を呈しているが、初期および40000時間後においても比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第二の層における厚みとしては5~50 μ mの範囲であるとより好ましいことが確認することができた。

【0216】

(第一の層における厚みについて)

(実施例17)

第一の層として、(La_{1-x}Ax)_yMnO₃とYSZが均一に混合された層とし、該組成およびその重量比率としては、La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃/ 90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であるものを用い、厚みが3 μ mであること以外は実施例1と同様にした。

【0217】

(実施例18)

第一の層として、(La_{1-x}Ax)_yMnO₃とYSZが均一に混合された層とし、該組成およびその重量比率としては、La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃/ 90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であるものを用い、厚みが5 μ mであること以外は実施例1と同様にした。

【0218】

(実施例19)

第一の層として、(La_{1-x}Ax)_yMnO₃とYSZが均一に混合された層とし、該組成およびその重量比率としては、La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃/ 90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=50/50であるものを用い、厚みが30 μ mであること以外は実施例1と同様にした。

【0219】

(実施例20)

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層とし、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90 \text{ mol\%ZrO}_2\text{-}10\text{mol\%Y}_2O_3=50/50$ であるものを用い、厚みが $50 \mu m$ であること以外は実施例1と同様にした。

【0220】

(実施例21)

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層とし、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90 \text{ mol\%ZrO}_2\text{-}10\text{mol\%Y}_2O_3=50/50$ であるものを用い、厚みが $55 \mu m$ であること以外は実施例1と同様にした。

【0221】

【表9】

	厚み (μm)	ガス透過量 ($\times 10^{-10} ms^{-1} Pa^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	20	2.3	1.1	0.66
実施例 17	3	4.0	3.3	0.62
実施例 18	5	2.5	2.6	0.65
実施例 19	30	1.5	0.8	0.66
実施例 20	50	2.8	0.4	0.65
実施例 21	55	4.0	0.3	0.62

【0222】

【表10】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 17	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59
実施例 18	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 19	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 20	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 21	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59

【0223】

表9, 10に第一の層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1, 18~20の範囲である厚みが $5 \sim 50 \mu m$ であると高い電位を呈し、かつ40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満と良好な結果を得られた。厚みが $3 \mu m$, $55 \mu m$ の場合においては実施例1, 18~20の範囲の電位より低い値を呈しているが、初期および40000時間後においても比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第一の層における厚みとしては $5 \sim 50 \mu m$ の範囲であるとより好ましいことを確認することができた。

【0224】

(多孔質層の空隙率、細孔径について)

(実施例22)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZとし、該組成は、 $90 \text{ mol\%ZrO}_2\text{-}10\text{mol\%Sc}_2O_3$ とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.3 \mu m$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリコート法で成膜し、 $1400^\circ C$ で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20 \mu m$ であった。

多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は3%、細孔径は $0.1\mu\text{m}$ であった。

【0225】

(実施例23)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.3\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1380°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は8%、細孔径は $0.05\mu\text{m}$ であった。

【0226】

(実施例24)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は15%、細孔径は $0.8\mu\text{m}$ であった。

【0227】

(実施例25)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は20%、細孔径は $2\mu\text{m}$ であった。

【0228】

(実施例26)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1350°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は30%、細孔径は $1.2\mu\text{m}$ であった。

【0229】

(実施例27)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ であった。該粉末30重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は2%、細孔径は $0.04\mu\text{m}$ であった。

【0230】

(実施例28)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $2\mu\text{m}$ であった。該粉末20重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)5重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。調整したスラリーを電解質の表面に、スラリーコート法で成膜し、 1400°C で焼結させた。得られた多孔質層の厚みは、 $20\mu\text{m}$ であった。多孔質層以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率は32%、細孔径は $2.5\mu\text{m}$ であった。

【0231】

(18)空隙率の測定

実施例1、22~28の電池に対して多孔質層における空隙率を測定した。なお、用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0232】

【表11】

	空隙率 (%)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	12	2.3	1.1	0.66
実施例 22	3	0.6	2.2	0.65
実施例 23	8	1.5	1.9	0.66
実施例 24	15	2.9	0.9	0.66
実施例 25	20	4.1	0.7	0.66
実施例 26	30	10.7	0.4	0.65
実施例 27	2	0.5	2.4	0.62
実施例 28	33	17.2	0.3	0.62

【0233】

【表 1 2】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 22	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 23	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 24	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 25	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 26	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 27	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59
実施例 28	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59

【0 2 3 4】

表11、表12に空隙率に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1、22～26においては電位が0.65～0.66V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満と良好な結果が得られた。実施例27、28は0.62V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性の面から、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層における空隙率としては3～30%がより好ましいことを確認することができた。

【0 2 3 5】

(19) 細孔径の測定

実施例1、22～28の電池に対して多孔質層が有する細孔径を測定した。なお、測定に用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0 2 3 6】

【表 1 3】

	細孔径 (μm)	ガス透過量 ($\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	0.3	2.3	1.1	0.66
実施例 22	0.1	0.6	2.2	0.65
実施例 23	0.05	1.5	1.9	0.66
実施例 24	0.8	2.9	0.9	0.66
実施例 25	2	4.1	0.7	0.66
実施例 26	1.2	10.7	0.4	0.65
実施例 27	0.03	0.5	2.4	0.62
実施例 28	2.5	17.2	0.3	0.62

【0 2 3 7】

【表 1 4】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 22	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 23	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 24	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 25	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 26	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 27	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59
実施例 28	0.62	0.62	0.62	0.62	0.59

【0238】

表13、表14に細孔径に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1、22～26においては電位が0.65～0.66V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満と良好な結果が得られた。実施例27、28は0.62V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性性能の面から、少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層が有する細孔径は0.05～2 μ mがより好ましいことを確認することができた。

【0239】

(第一の層および第二の層における材料について)

(実施例29)

第二の層の材料はScYSZとし、該組成は、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃とした。Zr, ScおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は2 μ mであった。第二の層以外は実施例1と同様にした。

【0240】

(実施例30)

第一の層としては、(La_{1-x}A_x)_yMnO₃とSSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃/90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は5 μ mであった。第一の層以外は実施例1と同様にした。

【0241】

(実施例31)

第一の層としては、(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O₃とSSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃/90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=50/50であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は5 μ mであった。第一の層以外は実施例1と同様にした。

【0242】

(実施例32)

第一の層としては、(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O₃とScYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O₃/90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃=50/50であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, Zr, YおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は5 μ mであった。第一の層以外は実施例1と同様にした。

【0243】

【表15】

	ガス透過量 ($\times 10^{10}$ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	2.3	1.1	0.66
実施例 29	1.4	1.3	0.65
実施例 30	2.6	1.0	0.69
実施例 31	2.4	0.8	0.72
実施例 32	1.8	0.9	0.71

【0244】

【表 16】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 29	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 30	0.69	0.69	0.69	0.69	0.66
実施例 31	0.72	0.72	0.72	0.72	0.69
実施例 32	0.71	0.71	0.71	0.71	0.68

【0245】

表15,16には実施例1,29~32に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例29は実施例1の第二の層の材料をScYSZに変えた電池だが、実施例1より初期電位および耐久電位のいずれも幾分低くなるが問題ない範囲であり、第二の層としてScYSZを用いても問題ないことを確認することができた。実施例30では酸素イオン導電性を有する材料をYSZからSSZに変えた電池であるが、初期電位および耐久電位のいずれも実施例1より高い電位を呈する結果となり、実施例31においては電子導電性を有する酸化物として実施例1のタイプのランタンマンガナイトにNiを固溶させたタイプだが、実施例30よりさらに0.03Vも電位が高くなることが確認され、酸素イオン導電性を有する材料をScYSZに変えた実施例32においても実施例31とほとんど変わらない位の高い電位を呈することが確認された。以上の結果から、実施例30~32の構成にすることがより好ましいことを確認することができた。

【0246】

(多孔質細孔層の材料について)

(実施例33)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料はScYSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃である。Zr, Sc, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行ったこと以外は実施例1と同様にした。

【0247】

(実施例34)

少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなる多孔質層の材料をYSZとし、該組成は、90mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃とした。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。多孔質層以外は実施例1と同様にした。

【0248】

(比較例8)

電解質と燃料側電極反応層の間に (CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.1}で表されるセリウム含有酸化物からなる層を設けた。Ce, Smの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5μmであった。この層を多孔質層の代わりに設けたこと以外は実施例1と同様にした。このときの空隙率が18%、細孔径が0.5μmであった。

【0249】

【表 17】

	ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	2.3	1.1	0.66
実施例 33	1.7	1.5	0.65
実施例 34	1.7	1.7	0.63
比較例 8	4.8	0.1	0.65

【0250】

【表18】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 33	0.65	0.65	0.65	0.65	0.62
実施例 34	0.63	0.63	0.63	0.63	0.60
比較例 8	0.65	0.65	0.645	0.64	0.45

【0251】

表17,18に多孔質層材料に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。材料をScYSZ, YSZに変えるとSSZに対して初期電位が若干低下するが、耐久性においては試験した範囲では低下がなく、40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満であり問題ない。これに対して、比較例8では初期電位は問題ないが耐久試験におけるヒートサイクルによって電位が大きく低下する傾向が見られ、40000時間後の推定電位は0.45Vと極めて低くなることがわかった。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、多孔質層の材料としては少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物が好ましいことが確認された。特に、SSZ, ScYSZが初期電位が高く好ましいことを確認することができた。

【0252】

表1,3,5,7,9,11,13,15,17において多孔質層の燃料極側表面でのマンガン成分の含有量を示してきた。比較例5,6においてマンガン含有量が4重量%よりも多く含まれると電位低下が生じ、比較例3,4,8のようにマンガンが0.3重量%未満であると、耐久性が低下する傾向が見られた。以上より出力性能および耐久性能の面から、多孔質層の燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量は0.3~4重量%であることがより好ましいことを確認することができた。

【0253】

(電解質の構成について)

(実施例35)

電解質の材料としてはScYSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃とした。Zr, Y, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5μmであった。電解質以外は実施例1と同様とした。

【0254】

(実施例36)

電解質の材料としてはSSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とした。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5μmであった。電解質以外は実施例1と同様とした。

【0255】

(実施例37)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃および90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃とした。第二の層表面上にYSZをスラリーコート法で成膜した後、YSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。1400℃で焼結させた。なお、各々の層の厚みは15μmであった。電解質以外は実施例1と同様とした。

【0256】

(実施例38)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃および90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃とした。第二の層表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜した。1400℃で焼結させた。なお、各々の層の

厚みは $15\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

【0257】

(実施例39)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 および90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 とした。第二の層表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜し、さらにYSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。各々の層を 1400°C で共焼結させた。なお、各々の層の厚みは $10\mu\text{m}$ であった。電解質以外は実施例1と同様とした。

【0258】

【表19】

	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Mn 量 (wt%)	初期電位 (V)
実施例 1	2.3	1.1	0.66
実施例 35	1.4	1.0	0.68
実施例 36	10.1	0.4	0.68
実施例 37	1.8	0.6	0.69
実施例 38	2.5	0.6	0.69
実施例 39	2.1	0.4	0.69

【0259】

【表20】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)	40000 時間後 推定電位(V)
実施例 1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63
実施例 35	0.68	0.68	0.68	0.68	0.65
実施例 36	0.68	0.68	0.68	0.68	0.65
実施例 37	0.69	0.69	0.69	0.69	0.66
実施例 38	0.69	0.69	0.69	0.69	0.66
実施例 39	0.69	0.69	0.69	0.69	0.66

【0260】

表19, 20には実施例1, 35~39に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例35, 36は電解質材料をScYSZ, SSZに変えたものだが、電解質材料を変えることによっても初期電位が向上することがわかる。また、マンガンの含有量についてもスカンジウムが多いほど少なくなる傾向が見られた。実施例37~39のような構成にするとさらに初期電位が向上することが確認され、YSZを含んでいるにも関わらずマンガンの含有量も少なくなる傾向が見られた。以上により出力性能の面から、実施例37~39の構成とすることがより好ましいことを確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0261】

【図1】円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。

【図2】図1に示す固体酸化物形燃料電池の空気極、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

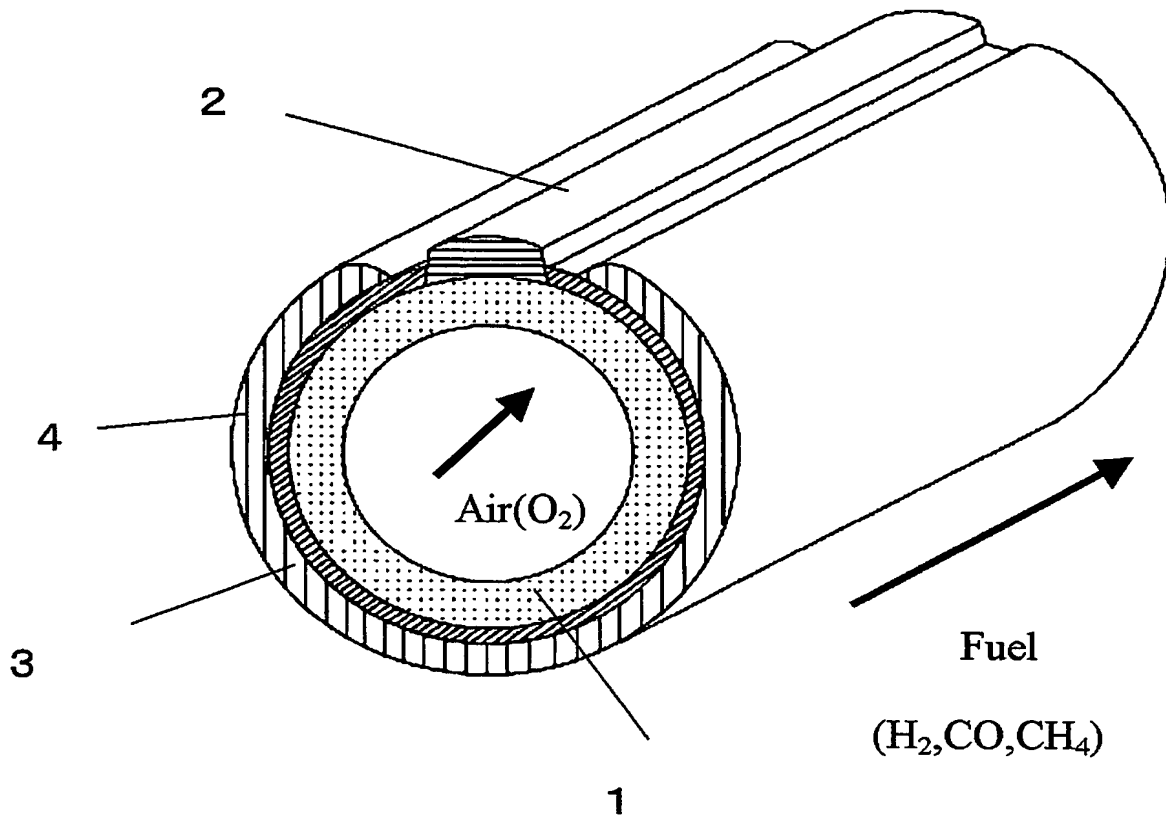
【符号の説明】

【0262】

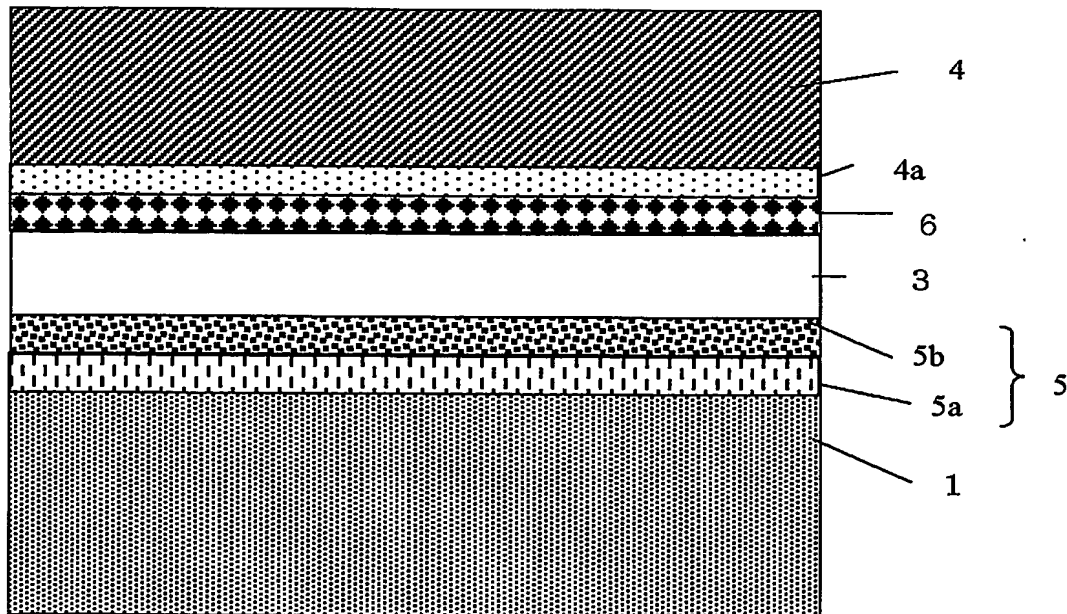
- 1: 空気極支持体
- 2: インターコネクター
- 3: 電解質

- 4：燃料極
- 5：電極反応層
- 6：多孔質層
- 5a：第一の層
- 5b：第二の層
- 4a：燃料側電極反応層

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電解質および燃料極へのマンガンの拡散を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極と、前記空気極と前記電解質の間に設けられた電極反応層と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジウムを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有し、さらに、前記電解質と前記燃料極の間に少なくともジルコニアを含む蛍石型酸化物からなり、厚み5～40 μm である多孔質層と、を備えた。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 4 - 0 7 6 4 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 1 0 0 8 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

東陶機器株式会社